

### B e s c h r e i b u n g

#### **2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate sowie diese Verbindungen enthaltende Oxidationshaarfärbemittel**

Die vorliegende Erfindung betrifft unsymmetrische 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate sowie Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz/Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate enthalten.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere p-Phenylendiamine und p-Aminophenol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcine, 1-Naphthol, 3-Aminophenole und m-Phenylendiamine zu nennen sind.

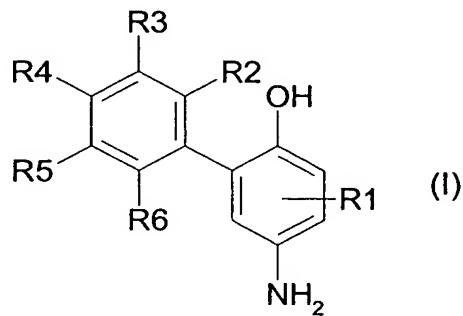
An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechnik, Dauerwellechnik, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil

bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Die Verwendung von bestimmten symmetrischen Diamino-dihydroxy-diphenylen in Oxidationshaarfärbemitteln ist aus der DE-OS 25 18 393 bekannt. Diese Färbemittel ermöglichen jedoch nur olivbraune bis grüngraue Färbungen. Es bestand daher weiterhin ein Bedarf für neue Entwicklersubstanzen, welche eine breitere Farbpalette ermöglichen.

Es wurde nunmehr gefunden, dass blonde bis rote Farbnuancen erhalten werden, wenn man 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) zusammen mit üblichen Kupplerverbindungen zur Kupplung bringt.

Gegenstand der vorliegende Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Pelzen, Federn oder Haaren, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches als Entwicklersubstanz 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält,



worin

**R1** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe ist;

**R2,R3,R4,R5,R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe (NH<sub>2</sub>), eine Alkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe, eine -CH=CHR<sub>7</sub>-Gruppe, eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>-Gruppe oder eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R<sub>9</sub>-Gruppe mit p= 1,2,3 oder 4, eine -C(R<sub>10</sub>)=NR<sub>11</sub>-Gruppe oder eine C(R<sub>12</sub>)H-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>-Gruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R<sub>2</sub> bis R<sub>6</sub> eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;

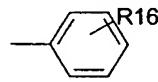
**R7** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer CO<sub>2</sub>R<sub>12</sub>-Gruppe oder einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist;

**R8, R10 und R13** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind;

**R9** gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

**R11, R14 und R15** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkyl-

gruppe oder einem Rest der Formel



sind;

**R12** gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist; unter der Bedingung, dass die Verbindung der Formel (I) kein Inversionszentrum aufweist.

Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise genannt werden:  
2-Hydroxy-3-chlor-5-amino-biphenyl; 2-Hydroxy-3-methyl-5-amino-biphenyl; 2-Hydroxy-4-chlor-5-amino-biphenyl; 2-Hydroxy-4-methyl-5-amino-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,4'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,5'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,6'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,2'-diamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,3'-diamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,4'-diamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,5'-diamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,6'-diamino-biphenyl; 2,2',3'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,2',4'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,2',5'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,2',6'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,3',4'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2,3',5'-Trihydroxy-5-amino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,2',3'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,2',4'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,2',5'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,2',6'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,3',4'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,3',5'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,3',4'-triamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5,3',5'-triamino-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5,3'-diamino-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5,4'-diamino-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5,6'-diamino-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5,4'-diamino-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5,5'-diamino-biphenyl; 2,3'-  
Dihydroxy-5,6'-diamino-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-aminomethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-chlor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-cyan-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-fluor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methylsulfanyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-nitro-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-aminomethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-chlor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-cyan-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-fluor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-methoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-methylsulfanyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-nitro-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-aminomethyl-

biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-chlor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-cyan-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-fluor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-methoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-methylsulfanyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-4'-nitro-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-aminomethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-chlor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-cyan-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-fluor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-methoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-methylsulfanyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-5'-nitro-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-aminomethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-chlor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-cyan-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-fluor-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-methoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-methylsulfanyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-6'-nitro-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5-amino-3'-methyl-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5-amino-4'-methyl-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5-amino-5'-methyl-biphenyl; 2,2'-Dihydroxy-5-amino-6'-methyl-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5-amino-4'-methyl-biphenyl; 2,3'-Dihydroxy-5-amino-5'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',3'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',3'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',4'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',4'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',5'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',5'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',6'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2',6'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3',4'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3',4'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3',5'-dimethoxy-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3',5'-dimethyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-3'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-4'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-5'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-6'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-methoxy-4'-methyl-biphenyl; 2-Hydroxy-5-amino-3'-methoxy-5'-methyl-biphenyl; 4-Amino-2-

benzo[1,3]dioxol-5-yl-phenol; 4-Amino-2-benzo[2,4]dioxol-5-yl-phenol, 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2-hydroxy-ethoxy)-biphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen (i) **R1** Wasserstoff bedeutet oder (ii) 4 der Reste **R2** bis **R6** gleich Wasserstoff sind während der 5. Rest gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer Methoxygruppe ist; oder (iii) die Reste **R1** bis **R6** gleichzeitig Wasserstoff bedeuten; oder (iv) **R1** Wasserstoff bedeutet und 4 der Reste **R2** bis **R6** gleich Wasserstoff sind während der 5. Rest gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer Methoxygruppe ist.

Besonders hervorragend geeignete 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (I) im Sinne der Gesamterfindung sind 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl, 2,4'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl, 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2"-hydroxyethoxy)-biphenyl, 2,4'-Dihydroxy-5-amino-2'-methyl-biphenyl, 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2"-hydroxyethyl)-biphenyl, 2-Hydroxy-5,4'-diamino-biphenyl oder deren physiologisch verträgliche Salze.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

Das 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20

Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethyl-amino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-

propyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methyl-phenol, 4,5-Diaminopyrazol-Derivaten, beispielsweise 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol, oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils

etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß (beispielsweise in einem Verhältnis (Kuppler : Entwickler) von 1:2 bis 1:0,5) vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich weitere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der sauren oder basischen Farbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, aromatischen Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Lebensmittelfarbstoffe oder Dispersionsfarbstoffe, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen -

in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöl, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, UV-Absorber, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenäsäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für

solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen hingegen anorganische oder organische Säuren, wie zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

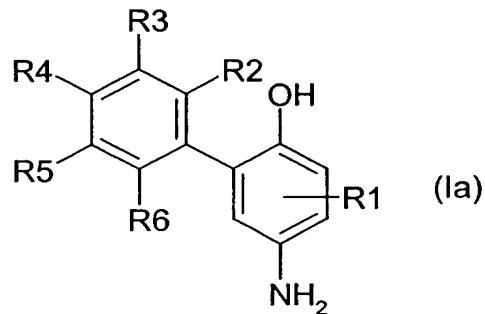
Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugeweise

jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäß Färbemittel mit einem Gehalt an 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivaten der Formel (I) ermöglichen Färbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechnheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäß Färbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Färbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel insbesondere auch eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen. Die in dem erfindungsgemäß Mittel verwendeten 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (I) sind in Wasser löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechnheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Sie weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität,

insbesondere als Bestandteil der vorstehend beschriebenen Färbemittel, auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (Ia) oder deren physiologisch verträglichen, wasserlöslichen Salze,



worin

**R1** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe ist;

**R2,R3,R4,R5,R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-gruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxy-alkylgruppe, eine -CH=CHR<sub>7</sub>-Gruppe, eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>-Gruppe oder eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R<sub>9</sub>-Gruppe mit p= 1,2,3 oder 4, eine -C(R<sub>10</sub>)=NR<sub>11</sub>-Gruppe oder eine C(R<sub>12</sub>)H-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>-Gruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R2 bis R6 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;

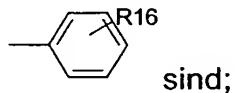
**R7** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer CO<sub>2</sub>R12-Gruppe oder einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist;

**R8, R10 und R13** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind;

**R9** gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

**R11, R14 und R15** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkyl-

gruppe oder einem Rest der Formel



sind;

**R12** gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist; unter der Bedingung, dass die Verbindung der Formel (I) kein Inversionszentrum aufweist und der Rest **R2** nicht gleich Wasserstoff oder einer Hydroxygruppe ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise in Analogie zu dem in den nachfolgenden Herstellungsbeispielen beschriebenen allgemeinen Verfahren, erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

## Beispiele

### Beispiele 1: Synthese von 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl Hydrochlorid

#### A. Synthese von 2-Brom-4-nitro-phenol

Der 2-Brom-4-nitro-phenol wird durch Umsetzung von 4-Nitro-phenol mit N-Bromsuccinimid dargestellt. Die experimentelle Vorschrift dieser Herstellungsmethode wird von T. Oberhouser in J. Org. Chem. 1997 (62), Seite 4504 beschrieben.

#### B. Synthese von 2-Brom-1-methoxymethoxy-4-nitro-benzol

Zu einer Lösung von 15,3 g (70,0 mmol) 2-Brom-4-nitro-phenol aus Stufe A in 250 ml Tetrahydrofuran (THF) werden bei 0°C portionsweise insgesamt 4,2 g (140 mmol) einer Natriumhydrid-Dispersion (55% in Öl) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend 50 Minuten lang bei 0°C gerührt und sodann mit 1,83 g (19,4 mmol) Chlormethylmethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nochmals für 1 Stunde bei 0°C gerührt und anschliessend aufgearbeitet. Hierzu wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt.

Es werden 15,8 g (80% der Theorie) 2-Brom-1-methoxymethoxy-4-nitro-benzol erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8,48$  (s, 1H), 7,08 (d, 1H), 8,16 (d; 1H), 7,26 (d, 1H), 5,36 (s, 2H), 3,53 (s, 3H)

#### C. Synthese von 2-Hydroxy-5-nitro-biphenyl

5,3 g (0,02 mol) 2-Brom-1-methoxymethoxy-4-nitro-benzol aus Stufe B und 2,80 g (0,023 mol) Phenylborsäure werden unter Argon in 70 ml

1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g (0,0005 mol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium und 13 ml einer 2normalen Kaliumcarbonatlösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in einer Mischung von 40 ml Ethanol und 15 ml einer 2,9molaren ethanolischen Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt. Nach Neutralisation mit NaOH wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt.

Es werden 3,5 g (82 % der Theorie) 2-Hydroxy-5-nitro-biphenyl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8,2 (m, 2H), 7,55 (m, 2H), 7,49 (m, 3H), 7,08 (d; 1H), 6,14 (s, 1H)

#### D. Synthese von 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl Hydrochlorid

2,9 g (13,5 mmol) 2-Hydroxy-5-nitro-biphenyl aus Stufe C werden in 40 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 600 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10%ig) bei 25 °C hydriert. Nach Aufnahme der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert. Nach dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer wird das Phenol durch Vakuumdestillation gereinigt und mit 2,9molaren ethanolische Salzsäurelösung versetzt.

Daus ausgefallene Produkt wird abfiltriert und getrocknet.

Es werden 0,5 g (17 % der Theorie) 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl mit einem Schmelzpunkt von 130-132°C erhalten.

<u>CHN-Analyse:</u>	$(C_{12}H_{12}NOCl)$		
	% C	% H	% N
berechnet:	65,02	5,46	6,32
gefunden:	62,28	5,45	6,05

**Beispiele 2: Synthese von substituierten 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivaten der allgemeinen Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)**

**A. Synthese von N-(3-Brom-4-hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester**

Zu einer Suspension von 10 g (47,8 mmol) N-(4-Hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester in 100 ml Chloroform tropft man bei 0 °C innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 9,4 g (52,8 mmol) N-Brom-succinimid in 450 ml Chloroform. Die Reaktionsmischung wird für weitere 15 Minuten weitergerührt, zweimal mit Wasser (zunächst 400 ml, dann 200 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und partiell eingeengt. Der Rückstand wird unter Rühren mit Hexan versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen.

Es werden 9,7 g (70 % der Theorie) N-(3-Brom-4-hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

$^1H\text{-NMR}$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,68$  (br s, 1H), 7,05 (dd, 1H), 6,93 (d, 1H), 6,37 (br s; 2H), 5,39 (s, 1H), 1,51 (s, 9H)

**B. Synthese von N-(3-Brom-4-ethoxymethoxy-phenyl)- carbaminsäure-tert.butylester**

Zu einer Lösung von 5,0 g (17,4 mmol) N-(3-Brom-4-hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe A in 60 ml THF gibt man bei 0°C portionsweise 0,76 g (17,4 mmol) einer Natriumhydrid-Dispersion (55% in

Öl). Das Gemisch wird anschließend 50 Minuten lang bei 0 °C gerührt. Dann gibt man 1,83 g (19,4 mmol) Chlormethyl-ethylether hinzu und röhrt das Gemisch 1 Stunde lang bei 0 °C. Anschliessend wird aus Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und die organische Phase mit einer gesättigten wässerigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach Filtration eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (9:1) gereinigt.

Es werden 4,8 g (80% der Theorie) N-(3-Brom-4-hydroxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7,66 (d, 1H), 7,16 (dd, 1H), 7,08 (d, 1H), 5,23 (s; 2H), 3,77 (q, 2H), 1,51 (s, 9H), 1,22 (t, 3H)

**C. Synthese von N-[4-Ethoxymethoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]- carbaminsäure-tert.butylester**

Eine Mischung von 7,0 g (20.2 mmol) N-(3-Brom-4-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe B, 12,8 g (50.6 mmol) Diboron-pinacolester, 2,0 g (2,9 mmol) Dichloro (1,1'-bis(diphenyl-phosphino)ferrocene)palladium (PdCl<sub>2</sub>(dppf)) und 6,2 g (63,2 mmol) Kaliumacetat werden unter Argon mit 210 ml entgastem Dioxan versetzt. Das Gemisch wird 26 Stunden lang bei 80 °C gerührt und anschliessend mit einem Gemisch aus 4,2 g (16,9 mmol) Diboropinacolester und 700 mg (0,95 mmol) PdCl<sub>2</sub>(dppf) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird weitere 14 Stunden lang bei 80 °C gerührt und sodann auf Wasser gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird anschliessend mit einer gesättigten wässerigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird an desaktiviertem Kieselgel\* mit Hexan/Essigsäure-ethylester (1:1) gereinigt.

Es werden 5,30 g (61% der Theorie) N-[4-Ethoxymethoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]- carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

**D. Synthese von substituierten 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivaten**

0,036 g (0,0001 mol) N-[4-Ethoxymethoxy-3-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]- carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe C und 0,013 mol des entsprechenden Bromderivates werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g (0,0005 mol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium und 13 ml einer 2normalen Kaliumcarbonatlösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäure-ethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 40 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt. Anschliessend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 15 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

**2.1. 2-Hydroxy-5-amino-2'-methyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-toluol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  199 (100)

**2.2. 2-Hydroxy-5-amino-3'-methyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-toluol

Ausbeute: 84 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  199 (100)

2.3. 2-Hydroxy-5-amino-4'-methyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-toluol

Ausbeute: 88 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  199 (100)

2.4. 2-Hydroxy-5,4'-diamino-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-anilin

Ausbeute: 91 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  237 (100)

2.5. 5-Amino-biphenyl-2,4'-diol Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-phenol

Ausbeute: 96 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  201 (100)

2.6. 5-Amino-biphenyl-2,3'-diol Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-phenol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  201 (100)

2.7. 2-Hydroxy-5-amino-4'-fluor-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-Fluor-benzol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  203 (100)

2.8. 2-Hydroxy-5-amino-2'-fluor-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-Fluor-benzol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  203 (100)

2.9. 5'-Amino-2'-hydroxy-biphenyl-4-carbonitril Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-benzonitril

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  210 (100)

**2.10. 5'-Amino-2'-hydroxy-biphenyl-3-carbonitril Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-benzonitril

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  210 (100)

**2.11. 2-Hydroxy-5-amino-2'-ethyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-ethyl-benzol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  213 (100)

**2.12. 2-Hydroxy-5-amino-4'-ethyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-ethyl-benzol

Ausbeute: 80 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  213 (100)

**2.13. 2-Hydroxy-5-amino-2',4'-dimethyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 6-Brom-m-xylool

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  213 (100)

**2.14. 2-Hydroxy-5-amino-2',3'-dimethyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 6-Brom-o-xylool

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  213 (100)

**2.15. 2-Hydroxy-5-amino-2',5'-dimethyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-p-xylool

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  213 (100)

**2.16. 2-Hydroxy-5-amino-3',5'-dimethyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-m-xylool

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  213 (100)

**2.17. 2-Hydroxy-5-amino-3'-aminomethyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-benzylamin

Ausbeute: 87 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  251 (100)

**2.18. 2-Hydroxy-5-amino-4'-methoxy-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-anisol

Ausbeute: 99 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  215 (100)

**2.19. 2-Hydroxy-5-amino-2'-methoxy-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-anisol

Ausbeute: 79 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  215 (100)

**2.20. 2-Hydroxy-5-amino-3'-methoxy-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-anisol

Ausbeute: 97 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  215 (100)

**2.21. 2-Hydroxy-5-amino-5'-fluor-2'-methyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-4-fluor-toluol

Ausbeute: 82 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  217 (100)

**2.22. 4-Amino-2-(1H-indol-5-yl)-phenol Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-indol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  224 (100)

**2.23. 1-(5'-Amino-2'-hydroxy-biphenyl-3-yl)-ethanone Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-acetophenon

Ausbeute: 56 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  227 (100)

**2.24. 4-Amino-2-benzo[1,3]dioxol-5-yl-phenol Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-1,2-methylendioxy-benzol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  229 (100)

**2.25. 2-Hydroxy-5-amino-3'-ethoxy-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3-Ethoxy-benzol

Ausbeute: 78 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  229 (100)

**2.26. 2-Hydroxy-5-amino-4'-methoxy-2'-methyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-5-methoxy-toluol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  229 (100)

**2.27. 2-Hydroxy-5-amino-2'-(2-hydroxy-ethyl)-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 2-(2-Bromphenyl)-ethanol

Ausbeute: 78 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  229 (100)

**2.28. 2-Hydroxy-5-amino-4'-nitro-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-nitro-benzol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  230 (100)

**2.29. 2-Hydroxy-5-amino-4'-methylsulfanyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-methylmercapto-benzol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  231 (100)

**2.30. 2-Hydroxy-5-amino-4'-tert-butyl-biphenyl Hydrochlorid**

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-tert.-butyl-benzol

Ausbeute: 89 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  241 (100)

2.31. 2-Hydroxy-5-amino-2',4'-dimethoxy-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 6-Brom-1,3-dimethoxy-benzol

Ausbeute: 88 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  245 (100)

2.32. 2-Hydroxy-5-amino-2',5'-dimethoxy-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-2,5-dimethoxy-benzol

Ausbeute: 88 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  245 (100)

2.33. 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2-hydroxy-ethoxy)-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol

Ausbeute: 88 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  245 (100)

2.34. 2-Hydroxy-5-amino-4'-trifluormethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-trifluormethyl-benzol

Ausbeute: 86 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  253 (100)

2.35. 2-Hydroxy-5-amino-3',4'-dimethyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-o-xylol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  213 (100)

2.36. 2-Hydroxy-5-amino-4'-ethoxy-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-ethoxy-benzol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  229 (100)

2.37. 2-Hydroxy-5-amino-2'-methylsulfanyl-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-Methylmercaptop-benzol

Ausbeute: 93 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  231 (100)

2.38. 2-Hydroxy-5-amino-3'-fluor-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3-Fluor-benzol

Ausbeute: 95 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  203 (100)

2.39. 5-Amino-2'-methyl-biphenyl-2,4'-diol Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-3-methyl-phenol

Ausbeute: 94 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  215 (100)

2.40. 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2-hydroxy-ethyl)-biphenyl Hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-(2-Hydroxyethyl)-benzol

Ausbeute: 75 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  229 (100)

2.41. 2-Hydroxy-5-amino-4'-(1-hydroxy-ethyl)-biphenyl Hydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-(1-Hydroxyethyl)-benzol

Ausbeute: 56 % der Theorie

Masspektrum:  $\text{MH}^+$  229 (100)

**Beispiele 3 bis 44: Haarfärbemittel**

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäss Tabelle 1
1,25 mmol	Kupplersubstanz gemäss Tabelle 1
1,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

50 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1:**

Beispiel	Ent-wickler-substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Di-hydroxy-benzol	II. 1,3-Diamino-4-(2-hydroxy-ethoxy)-benzol*sulfat	III. 5-Amino-2-methyl-phenol	IV.
3.	1D	hellblond	rotviolett	rotorange	violett
4.	2.1.	hellblond	rotviolett	rotorange	violett
5.	2.2.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
6.	2.3.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
7.	2.4.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
8.	2.5.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
9.	2.6.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
10.	2.7.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
11.	2.8.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
12.	2.9.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
13.	2.10.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
14.	2.11.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett

15.	2.12.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
16.	2.13.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
17.	2.14.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
18.	2.15.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
19.	2.16.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
20.	2.17.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
21.	2.18.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
22.	2.19.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
23.	2.20.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
24.	2.21.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
25.	2.22.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
26.	2.23.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
27.	2.24.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
28.	2.25.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
29.	2.26.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
30.	2.27.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
31.	2.28.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
32.	2.29.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
33.	2.30.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
34.	2.31.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
35.	2.32.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
36.	2.33.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
37.	2.34.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
38.	2.35.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
39.	2.36.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
40.	2.37.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
41.	2.38.	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett

<b>42.</b>	<b>2.39.</b>	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
<b>43.</b>	<b>2.40.</b>	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett
<b>44.</b>	<b>2.41.</b>	hellblond	hellviolett	hellorange	hellviolett

**Beispiele 45 bis 60: Haarfärbemittel**

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	Entwicklersubstanz E1 der Formel (I) gemäss Tabelle 2
U g	Entwicklersubstanz E2 bis E9 gemäss Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D1 bis D3 gemäss Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Beispiele 61 bis 66: Haarfärbemittel**

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	Entwicklersubstanz E1 der Formel (I) gemäss Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff D2 gemäss Tabelle 3
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycolethersulfat, 28%ige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22%ige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100 g	Wasser

40 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 40 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 6 zu entnehmen.

**Tabelle 2:**

<b>Entwicklersubstanzen</b>	
<b>E1</b>	2-Hydroxy-5-amino-biphenyl Hydrochlorid (gemäss Beispiel 1D)
<b>E2</b>	1,4-Diaminobenzol
<b>E3</b>	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
<b>E4</b>	3-Methyl-4-amino-phenol
<b>E5</b>	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
<b>E6</b>	4-Amino-phenol
<b>E7</b>	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylenediamin-sulfat
<b>E8</b>	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
<b>E9</b>	2,5-Diaminotoluol-sulfat

**Tabelle 3:**

<b>Direktziehende Farbstoffe</b>	
<b>D1</b>	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
<b>D2</b>	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
<b>D3</b>	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

**Tabelle 4:**

<b>Kupplersubstanzen</b>	
<b>K11</b>	1,3-Diaminobenzol
<b>K12</b>	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
<b>K13</b>	1,3-Diamino-4-(2'-Hydroxyethoxy)benzol-sulfat
<b>K14</b>	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
<b>K15</b>	3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin
<b>K16</b>	3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
<b>K17</b>	2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
<b>K18</b>	N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
<b>K19</b>	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
<b>K21</b>	3-Amino-phenol
<b>K22</b>	5-Amino-2-methyl-phenol
<b>K23</b>	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
<b>K24</b>	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
<b>K25</b>	1-Naphthol
<b>K26</b>	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
<b>K31</b>	1,3-Dihydroxy-benzol
<b>K32</b>	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
<b>K33</b>	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
<b>K34</b>	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylendioxybenzol-hydrochlorid
<b>K35</b>	3,4-Methylendioxy-phenol
<b>K36</b>	2-Amino-5-methyl-phenol

**Tabelle 5:** Haarfärbemittel

Bsp.	45	46	47	48	49	50
<b>Farb-</b> <b>stoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,096	0,24	0,3	0,04	0,01	0,7
E2				0,9		
E5						
E6						
E9					0,096	1,8
K12					0,01	
K18						0,03
K21					0,02	0,06
K22	0,08	0,2	0,25	0,056		0,58
K25					0,03	
K31				0,2		0,8
K32		0,03	0,05	0,316		
K35	0,018					
K36		0,03	0,05	0,01		
K26						
D1				0,01		
D3	0,04	0,06	0,025			
<b>Farbe</b>	hellblond- kupfergold	kupfergold	hellkupfer	purpur- braun	silber- blond	dunkel- maha- goni

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Bsp.	51	52	53	54	55	56
<b>Farb-stoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,01	0,6	1	0,2	0,8	0,6
E2	2,0			1,9		
E3		0,05				
E8			1			
E9					1,0	0,7
K12			1,1			
K13	0,07					0,8
K16						1,0
K17			1,1			
K18				1,25		
K21	0,4			0,28		
K22	0,08	0,5				
K25					0,8	
K31	0,8					
K32		0,03				
K33					0,75	
K36		0,03				
D1		0,25				
D3		0,15				
<b>Farbe</b>	<b>schwarz- braun</b>	<b>orange</b>	<b>blauviolett</b>	<b>blaurot</b>	<b>pink</b>	<b>bordeaux- rot</b>

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Bsp.	57	58	59	60		
<b>Farb-stoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,01	0,01	0,05	0,6		
E3	1,4	4,5				
E5				0,25		
E6			0,1			
E8		0,8	0,5	0,01		
E9	2,5					
K12	0,6					
K13	0,2			0,8		
K14		0,25				
K16	0,01					
K18				1,25		
K19	0,8					
K21	0,3			0,28		
K22		5,0				
K25		0,4				
K23			0,6			
K31	1,1					
K32				0,33		
K36			0,19			
D2			0,5			
<b>Farbe</b>	<b>schwarz</b>	<b>rot-violett</b>	<b>rotorange</b>	<b>warmes gelb</b>		

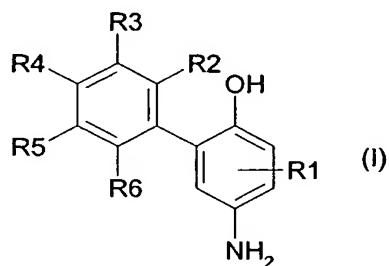
**Tabelle 6:** Haarfärbemittel

Bsp.	61	62	63	64	65	66
<b>Farb-stoffe</b>	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,1	0,2	0,01	2,0	0,5	0,7
E4						1,6
E8				0,25	0,8	0,2
E9	3,2	1,71	0,02			1,8
K13	0,23	0,1			1,3	
K14	0,2					
K16			0,015			
K21	0,4	0,8			0,02	
K22	0,08		0,25	1,8		4,5
K23		0,2			0,03	
K31	1,05	0,135	0,02	0,25		0,8
K25						0,55
K26			0,03			
K19					1,7	
K36		0,27				
D2		0,01				
<b>Farbe</b>	dunkel-braun	schoko-braun	silberblond	orange	blau-violett	rotviolett

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

### P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivat der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält,



worin

**R1** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe ist;

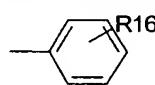
**R2,R3,R4,R5,R6** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-gruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxy-alkylgruppe, eine -CH=CHR7-Gruppe, eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R8-Gruppe oder eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R9-Gruppe mit p= 1,2,3 oder 4, eine -C(R10)=NR11-Gruppe oder eine C(R12)H-NR13R14-Gruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R2 bis R6 eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;

**R7** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer CO<sub>2</sub>R12-Gruppe oder einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist;

**R8, R10 und R13** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind;

**R9** gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

**R11, R14 und R15** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkyl-

gruppe oder einem Rest der Formel  sind;

**R12** gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist; unter der Bedingung, dass die Verbindung der Formel (I) kein Inversionszentrum aufweist.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass **R1** gleich Wasserstoff ist.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass **R1** Wasserstoff bedeutet und 4 der Reste **R2** bis **R6** gleich Wasserstoff sind während der 5. Rest gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe ist.

4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste **R1** bis **R6** gleichzeitig Wasserstoff bedeuten.

5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 4 der Reste **R2** bis **R6** gleich Wasserstoff sind während der 5. Rest gleich Wasserstoff, einer Methylgruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxy-

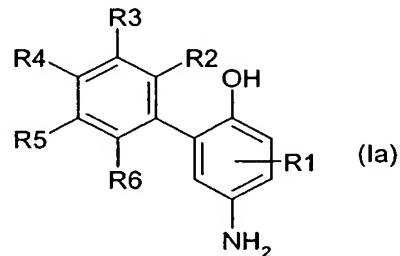
gruppe, einer Methoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist aus 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl, 2,4'-Dihydroxy-5-amino-biphenyl, 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2"-hydroxyethoxy)-biphenyl, 2,4'-Dihydroxy-5-amino-2'-methyl-biphenyl, 2-Hydroxy-5-amino-4'-(2"-hydroxyethyl)-biphenyl, 2-Hydroxy-5,4'-diamino-biphenyl oder deren physiologisch verträglichen Salzen.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20,0 Gewichtsprozent enthalten ist.

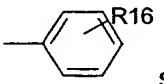
8. Mittel einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 aufweist.

9. 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate der Formel (Ia) oder deren physiologisch verträglichen, wasserlöslichen Salze,



worin

**R1** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe ist;

**R<sub>2</sub>,R<sub>3</sub>,R<sub>4</sub>,R<sub>5</sub>,R<sub>6</sub>** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe, eine -CH=CHR<sub>7</sub>-Gruppe, eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>-Gruppe oder eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R<sub>9</sub>-Gruppe mit p= 1,2,3 oder 4, eine -C(R<sub>10</sub>)=NR<sub>11</sub>-Gruppe oder eine C(R<sub>12</sub>)H-NR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>-Gruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R<sub>2</sub> bis R<sub>6</sub> eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden; **R<sub>7</sub>** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer CO<sub>2</sub>R<sub>12</sub>-Gruppe oder einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist; **R<sub>8</sub>, R<sub>10</sub> und R<sub>13</sub>** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind; **R<sub>9</sub>** gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist; **R<sub>11</sub>, R<sub>14</sub> und R<sub>15</sub>** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel  sind; **R<sub>12</sub>** gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist; unter der Bedingung, dass die Verbindung der Formel (I) kein Inversionszentrum aufweist und der Rest **R<sub>2</sub>** nicht gleich Wasserstoff oder einer Hydroxygruppe ist.

## Z u s a m m e n f a s s u n g

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthalten, sowie neue 2-Hydroxy-5-amino-biphenyl-Derivate.

